

Expandierbare Styrolpolymergranulate mit bi- oder multimodaler Molekulargewichtverteilung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft expandierbare Styrolpolymergranulate mit mindestens bi- oder multi-modale Molekulargewichtsverteilung, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung zur Herstellung von Partikelschaumformteilen.

- 10 Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren, wie expandierbarem Polystyrol (EPS) durch Suspensionspolymerisation ist seit langem bekannt. Diese Verfahren haben den Nachteil, dass große Mengen Abwasser anfallen und entsorgt werden müssen. Die Polymerisate müssen getrocknet werden um Innenwasser zu entfernen. Außerdem führt die Suspensionspolymerisation in der Regel zu breiten Perlgrößenverteilungen, die aufwändig in verschiedene Perlfractionen gesiebt werden müssen.

- 20 Weiterhin können expandierte und expandierbare Styrolpolymerisate mittels Extrusionsverfahren hergestellt werden. Hierbei wird das Treibmittel z.B. über einen Extruder in die Polymerschmelze eingemischt, durch eine Düsenplatte gefördert und zu Partikeln oder Strängen granuliert (US 3,817,669, GB 1,062,307, EP-B 0 126 459, US 5,000,891).

- 25 Die EP-A 668 139 beschreibt ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von expandierbarem Polystyrolgranulat (EPS) wobei die treibmittelhaltige Schmelze mittels statischer Mischelemente in einer Dispergier-, Halte- und Abkühlstufe hergestellt und anschließend granuliert wird. Aufgrund der Abkühlung der Schmelze auf wenige Grad über der Erstarrungstemperatur ist die Abführung hoher Wärmemengen notwendig.

- 30 Um das Aufschäumen nach der Extrusion weitgehend zu verhindern, wurden verschiedene Verfahren für die Granulierung, wie Unterwassergranulierung (EP-A 305 862), Sprühnebel (WO 03/053651) oder Zerstäubung (US 6,093,750) vorgeschlagen.

- 35 Die WO 98/51735 beschreibt Graphitpartikel enthaltende expandierbare Styrolpolymere mit verringerter Wärmeleitfähigkeit, die durch Suspensionspolymerisation oder durch Extrusion in einem Zweischnackentextruder erhältlich sind. Aufgrund der hohen Scherkräfte in einem Zweischnackentextruder beobachtet man in der Regel einen signifikanten Molekulargewichtsabbau des eingesetzten Polymeren und/oder teilweise Zersetzung von zugegebenen Additiven, wie Flammschutzmittel.

40

Zur Erzielung optimaler Dämmeigenschaften und guter Oberflächen der Schaumstoffkörper ist die Zellzahl und Schaumstruktur, die sich beim Verschäumen der expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) einstellt, von entscheidender Bedeutung. Die durch

Extrusion hergestellten EPS-Granulaten lassen sich häufig nicht zu Schaumstoffen mit optimaler Schaumstruktur verschäumen.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, expandierbare Styrolpolymergranulate mit verbessertem Expansionsvermögen bereitzustellen. Die daraus durch Vorschäumen erhältlichen Schaumstoffpartikel sollten zudem eine verbesserte Verschweisbarkeit aufweisen und zu Partikelschaumformkörpern mit einer zwickelfreien Schaumstoffoberfläche führen.

10 Demgemäß wurden expandierbare Styrolpolymergranulate mit mindestens bi- oder multi-modaler Molekulargewichtsverteilung gefunden.

15 Die bi- oder multimodale Molekulargewichtstverteilung kann beispielsweise gezielt durch Mischen und Aufschmelzen von Styrolpolymeren unterschiedlicher mittlerer Molekulargewichte eingestellt werden. Bevorzugt werden Mischungen aus einem niedermolekularen Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 20.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2.000 bis 10.000 g/mol und einem hochmolekularen Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 20 220.000 bis 300.000 g/mol eingesetzt.

25 Das niedermolekulare Styrolpolymer wird in der Regel in Mengen im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Styrolpolymermischung, eingesetzt. Bis zu einem Anteil von 2 Gew.-% des niedermolekularen Styrolpolymeren, bezogen auf die Styrolpolymermischung, beobachtet man keine nennenswerte Absenkung der Glasübergangstemperatur des expandierbaren Styrolpolymergranulates und damit der Wärmeformbeständigkeit des daraus hergestellten Schaumstoffformteiles.

30 Eine deutlich verbesserte Expandierbarkeit erreicht man bei Anteilen des niedermolekularen Styrolpolymeren im Bereich von 3 bis 8 Gew.-%.

Besonders bevorzugt werden Mischungen aus

- 35 i) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Styrolcopolymeren, z. B. ein Copolymer aus Styrol, Acrylsäure und/oder α -Methylstyrol, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 20.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 2.000 bis 10.000 g/mol, und
- 40 ii) 99,9 bis 70 Gew.-% Standardpolystyrol (GPPS) oder Schlagzähpolystyrol (HIPS) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol bevorzugt im Bereich von 220.000 bis 300.000 g/mol eingesetzt.

Bevorzugt werden als Styrolpolymere glasklares Polystyrol (GPPS), Schlagzähpolystyrol (HIPS), anionisch polymerisiertes Polystyrol oder Schlagzähpolystyrol (A-IPS), Styrol- α -Methstyrol-copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrolpolymerisate (ABS), Styrol-Acrylnitril (SAN) Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Methyacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol (MABS)-polymerisate oder Mischungen davon oder mit Polyphenylenether (PPE) eingesetzt.

Die genannten Styrolpolymeren können zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der Temperaturbeständigkeit gegebenenfalls unter Verwendung von Verträglichkeitsvermittlern mit thermoplastischen Polymeren, wie Polyamiden (PA), Polyolefinen, wie Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE), Polyacrylaten, wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyestern, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT), Polyethersulfonen (PES), Polyetherketonen oder Polyethersulfiden (PES) oder Mischungen davon in der Regel in Anteilen von insgesamt bis maximal 30 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Polymerschmelze, abgemischt werden. Desweiteren sind Mischungen in den genannten Mengenbereichen auch mit z. B. hydrophob modifizierten oder funktionalisierten Polymeren oder Oligomeren, Kautschuken, wie Polyacrylaten oder Polydienen, z. B. Styrol-Butadien-Blockcopolymeren oder biologisch abbaubaren aliphatischen oder aliphatisch/aromatischen Copolyestern möglich.

Als Verträglichkeitsvermittler eignen sich z.B. Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, Epoxidgruppenhaltige Polymere oder Organosilane.

Der Styrolpolymerschmelze können auch Polymerrecyklate der genannten thermoplastischen Polymeren, insbesondere Styrolpolymere und expandierbare Styrolpolymerer (EPS) in Mengen zugemischt werden, die deren Eigenschaften nicht wesentlich verschlechtern, in der Regel in Mengen von maximal 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%.

Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze enthält in der Regel eine oder mehrere Treibmittel in homogener Verteilung in einem Anteil von insgesamt 2 bis 10 Gew.-% bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze. Als Treibmittel, eignen sich die üblicherweise in EPS eingesetzten physikalische Treibmittel, wie aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, Alkohole, Ketone, Ether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt wird iso-Butan, n-Butan, iso-Pentan, n-Pentan eingesetzt.

Zur Verbesserung der Verschäumbarkeit können feinverteilte Innenwassertröpfchen in die Styrolpolymermatrix eingebracht werden. Dies kann beispielsweise durch die Zugabe von Wasser in die aufgeschmolzene Styrolpolymermatrix erfolgen. Die Zugabe des Wassers kann örtlich vor, mit oder nach der Treibmitteldosierung erfolgen. Eine

homogene Verteilung des Wassers kann mittels dynamischen oder statischen Mischern erreicht werden.

5 In der Regel sind 0 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 1,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Styrolpolymer, ausreichend.

10 Expandierbare Styrolpolymere (EPS) mit mindestens 90% des Innenwassers in Form von Innenwassertropfchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 15 μm bilden beim Verschäumen Schaumstoffe mit ausreichender Zellzahl und homogener Schaumstruktur.

15 Die zugesetzte Treibmittel- und Wassermenge wird so gewählt, dass die expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) ein Expansionsvermögen α , definiert als Schüttdichte vor dem Verschäumen/Schüttdichte nach dem Verschäumen höchstens 125 bevorzugt 25 bis 100 aufweisen.

20 Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymergranulate (EPS) weisen in der Regel eine Schüttdichte von höchstens 700 g/l bevorzugt im Bereich von 590 bis 660 g/l auf. Bei Verwendung von Füllstoffen können in Abhängigkeit von der Art und Menge des Füllstoffes Schüttdichten im Bereich von 590 bis 1200 g/l auftreten.

25 Des weiteren können der Styrolpolymerschmelze Additive, Keimbildner, Füllstoffe, Weichmacher, Flammenschutzmittel, lösliche und unlösliche anorganische und/oder organische Farbstoffe und Pigmente, z.B. IR-Absorber, wie Ruß, Graphit oder Aluminumpulver gemeinsam oder räumlich getrennt, z.B. über Mischer oder Seitenextruder zugegeben werden. In der Regel werden die Farbstoffe und Pigmente in Mengen im Bereich von 0,01 bis 30, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Zur homogenen und mikrodispersen Verteilung der Pigmente in dem Styrolpolymer kann es insbesondere bei polaren Pigmenten zweckmäßig sein ein Dispergierhilfsmittel, z.B.
30 Organosilane, epoxygruppenhaltige Polymere oder Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Styrolpolymere, einzusetzen. Bevorzugte Weichmacher sind Mineralöle, Phtalate, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat, eingesetzt werden können.

35 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate wird das Treibmittel in die Polymerschmelze eingemischt. Das Verfahren umfasst die Stufen a) Schmelzerzeugung, b) Mischen c) Kühlen d) Fördern und e) Granulieren. Jede dieser Stufen kann durch die in der Kunststoffverarbeitung bekannten Apparate oder Apparatekombinationen ausgeführt werden. Zur Einmischung eignen sich statische oder dy-
40 namische Mischer, beispielsweise Extruder. Die Polymerschmelze kann direkt aus einem Polymerisationsreaktor entnommen werden oder direkt in dem Mischextruder oder einem separaten Aufschmelzextruder durch Aufschmelzen von Polymergranulaten

erzeugt werden. Die Kühlung der Schmelze kann in den Mischaggregaten oder in separaten Kühlern erfolgen. Für die Granulierung kommen beispielsweise die druckbeaufschlagte Unterwassergranulierung, Granulierung mit rotierenden Messern und Kühlung durch Sprühvernebelung von Temperierflüssigkeiten oder Zerstäubungsgranulation in Betracht. Zur Durchführung des Verfahrens geeignete Apparateanordnungen sind z.B.:

- a) Polymerisationsreaktor – statischer Mischer/Kühler – Granulator
- b) Polymerisationsreaktor – Extruder – Granulator
- 10 c) Extruder – statischer Mischer – Granulator
- d) Extruder – Granulator

Weiterhin kann die Anordnung Seitenextruder zur Einbringung von Additiven, z.B. von Feststoffen oder thermisch empfindlichen Zusatzstoffen aufweisen.

15 Die treibmittelhaltige Styrolpolymerschmelze wird in der Regel mit einer Temperatur im Bereich von 140 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 160 bis 240°C durch die Düsenplatte gefördert. Eine Abkühlung bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur ist nicht notwendig.

20 Die Düsenplatte wird mindestens auf die Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze beheizt. Bevorzugt liegt die Temperatur der Düsenplatte im Bereich von 20 bis 100°C über der Temperatur der treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze. Dadurch werden Polymerablagerungen in den Düsen verhindert und eine störungsfreie Granulierung gewährleistet.

25 Um marktfähige Granulatgrößen zu erhalten sollte der Durchmesser (D) der Düsenbohrungen am Düsenaustritt im Bereich von 0,2 bis 1,5 mm, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 1,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,8 mm liegen. Damit lassen sich auch nach Strangaufweitung Granulatgrößen unter 2 mm, insbesondere im Bereich 0,4 bis 1,4 mm gezielt einstellen.

30 Die Strangaufweitung kann außer über die Molekulargewichtsverteilung durch die Düsengeometrie beeinflusst werden. Die Düsenplatte weist bevorzugt Bohrungen mit einem Verhältnis L/D von mindestens 2 auf, wobei die Länge (L) den Düsenbereich, dessen Durchmesser höchstens dem Durchmesser (D) am Düsenaustritt entspricht, bezeichnet. Bevorzugt liegt das Verhältnis L/D im Bereich von 3 – 20.

35 Im allgemeinen sollte der Durchmesser (E) der Bohrungen am Düsen Eintritt der Düsenplatte mindestens doppelt so groß wie der Durchmesser (D) am Düsenaustritt sein.

40

Eine Ausführungsform der Düsenplatte weist Bohrungen mit konischem Einlauf und einem Einlaufwinkel α kleiner 180° , bevorzugt im Bereich von 30 bis 120° auf. In einer weiteren Ausführungsform besitzt die Düsenplatte Bohrungen mit konischem Auslauf und einen Auslaufwinkel β kleiner 90° , bevorzugt im Bereich von 15 bis 45° . Um gezielte Granulatgrößenverteilungen der Styrolpolymeren zu erzeugen kann die Düsenplatte mit Bohrungen unterschiedlicher Austrittsdurchmesser (D) ausgerüstet werden. Die verschiedenen Ausführungsformen der Düsengeometrie können auch miteinander kombiniert werden.

- 10 Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymeren mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung, umfasst die Schritte
- a) Polymerisation von Styrolmonomer und gegebenenfalls copolymersierbaren Monomeren zu einem Styrolpolymer mit einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol,
 - b) Entgasung der erhaltenen Styrolpolymerschmelze,
 - c) Einmischen eines niedermolekularen Styrolpolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 20.000 g/mol,
 - d) Einmischen des Treibmittels und gegebenenfalls Additiven, in die Styrolpolymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C , bevorzugt $180 - 260^\circ\text{C}$,
 - e) Kühlen der treibmittelhaltigen Styrolpolymerschmelze auf eine Temperatur, die mindestens 120°C , bevorzugt $150 - 200^\circ\text{C}$ beträgt,
 - f) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens $1,5$ mm beträgt und
 - g) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze.

In Schritt g) kann die Granulierung direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar, bevorzugt 5 bis 15 bar erfolgen.

Aufgrund der Polymerisation in Stufe a) und Entgasung in Stufe b) steht für die Treibmittelimpägnierung in Stufe d) direkt eine Polymerschmelze zur Verfügung und ein Aufschmelzen von Styrolpolymeren ist nicht notwendig. Dies ist nicht nur wirtschaftlicher, sondern führt auch zu expandierbaren Styrolpolymeren (EPS) mit niedrigen Styrolmonomergehalten, da die mechanischen Schereinwirkung im Aufschmelzbereich eines Extruders, die in der Regel zu einer Rückspaltung von Monomeren führt, vermie-

den wird. Um den Styrolmonomerengehalt niedrig zu halten, insbesondere unter 500 ppm mit Styrolmonomergehalten, ist es ferner zweckmäßig, den mechanischen und thermischen Energieeintrag in allen folgenden Verfahrensstufen so gering wie möglich zu halten. Besonders bevorzugt werden daher Scherraten unter 50/sec, bevorzugt 5 bis 30/sec, und Temperaturen unter 260°C sowie kurze Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 Minuten in den Stufen d) bis f) eingehalten. Besonders bevorzugt werden ausschließlich statische Mischer und statische Kühler im gesamten Verfahren eingesetzt. Die Polymerschmelze kann durch Druckpumpen, z. B. Zahnradpumpen gefördert und ausgetragen werden.

10

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Styrolmonomerengehaltes und/oder Restlösungsmittel wie Ethylbenzol besteht darin, in Stufe b) eine Hochentgasung mittels Schleppmitteln, beispielsweise Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid, vorzusehen oder die Polymerisationsstufe a) anionisch durchzuführen. Die anionische Polymerisation von Styrol führt nicht nur zu Styrolpolymeren mit niedrigem Styrolmonomeranteil, sondern gleichzeitig zur geringen Styrololigomerenanteilen.

15

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit können die fertigen expandierbaren Styrolpolymergranulate durch Glycerinester, Antistatika oder Antiverklebungsmittel beschichtet werden.

20

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styropolymergranulate weisen eine geringere Verklebung gegenüber Granulaten, die niedermolekulare Weichmacher enthalten, auf und zeichnen sich durch einen geringen Pentanverlust während der Lagerung auf.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styropolymergranulate können in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/l vorgeschäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form zu Partikelformteilen verschweißt werden.

25

30 Beispiele:

Einsatzstoffe:

Polystyrol PS 158 K der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 98 ml/g ($M_w = 280.000$ g/mol, Uneinheitlichkeit $M_w/M_n = 2,8$),

35 Polystyrol PS 138 F der BASF Aktiengesellschaft mit einer Viskositätszahl VZ von 75 ml/g ($M_w = 195.000$, $M_w/M_n = 2,7$)

Styrolcopolymer (SC) aus Styrol, Acrylsäure und α -Methylstyrol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w = 3.000$ g/mol, Glasübergangstemperatur T_g von 56°C (Joncryl® ADF 1300 der Fa. Johnson Polymers)

40

Beispiele 1 - 4:

Für die Beispiele wurde eine Polystyrolschmelze aus Polystyrol PS 158 K und SC mit den Gewichtsanteilen gemäß Tabelle 1 hergestellt und zusätzlich 6 Gew.-% n-Pentan, bezogen auf die Polymerschmelze eingemischt. Die treibmittelhaltige Schmelzemi-
 5 schung wurde von ursprünglich 260 auf 190 °C abgekühlt und bei einem Durchsatz von 60 kg/h durch eine Düsenplatte mit 32 Bohrungen (Durchmesser der Düse 0,75 mm) gefördert. Mit Hilfe einer druckbeaufschlagten Unterwassergranulierung wurden kompakte Granulate mit enger Größenverteilung hergestellt. Die im gemessenen Pentan-
 10 gehalte im Granulat nach der Granulierung und nach 14 Tagen Lagerung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Diese Granulate wurden in strömendem Wasserdampf zu Schaumstoffperlen (30 g/l) vorgeschäumt, 12 Stunden zwischengelagert und anschließend in gasdichten Formen mit Wasserdampf zu Schaumstoffkörpern verschweißt.
 15

Zur Beurteilung der Verschweißung der Schaumpartikel wurde ein 4 cm dicker Schaumstoff-Probekörper zerbrochen und der Anteil von zerstörten Schaumperlen und nichtzerstörten Perlen an der Bruchoberfläche ermittelt. Die Bruchverschweißung
 20 charakterisiert den Zusammenhalt der Perlen und ist damit ein Maß für die mechanischen Eigenschaften, wie Biegeverhalten. Die Oberflächengüte wurden wie in Tabelle 1 zusammengestellt beurteilt.

Tabelle 2 zeigt die Expandierbarkeit der Granulate. Bei höherem Gehalt an SC wird die
 25 minimale Schüttdichte deutlich verringert und in kürzerer Zeit erreicht.

Tabelle 1: Charakterisierung und Eigenschaften der Beispiele 1 bis 4:

Beispiel	PS 158/SC	Pentangehalt [Gew.-%]	Pentangehalt 14d [Gew.-%]	Verschweißung [%]	Oberflächen- güte
1	100/0	5,3	5,1	80	zufrieden- stellend
2	98/2	5,4	4,9	90	gut
3	94/6	5,3	4,8	95	Sehr gut
4	90/10	5,1	4,7	95	Sehr gut

Tabelle 2: Expandierbarkeit der Granulate aus den Beispielen 1 bis 4 (Schüttdichte [g/l])

Schäumzeit [sec]	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
2	23,7	25	20,8	19,2
3	21,7	20,8	16,7	15,2
4	20,0	18,5	14,7	16,1
5	19,2	16,7	14,7	17,9
6	18,5	16,1	16,1	19,2
8	16,7	16,7	20,0	
10	15,6	17,2	21,7	

Beispiele 5 – 7:

5

Die treibmittelhaltigen Polystyrolschmelze (6 Gew.-% n-Pentan) wurde mit 100 kg/h Durchsatz durch eine Düsenplatte mit 300 Bohrungen (Durchmesser am Düsenaustritt (D) 0,4 mm) extrudiert. Die Schmelzetemperatur betrug 160°C. Die erhaltenen expandierbaren Polystyrolgranulate besaßen einen einheitlichen Granulatdurchmesser von 1,0 mm. Die erhaltenen Granulate wurden anschließend mit strömendem Wasserdampf expandiert und das Expansionsvermögen bestimmt.

10

Beispiel	Polytermischung	M _w / M _n	Expansionsvermögen
5	PS 158K	2,8	28
6	PS 138 F	2,7	29
7	PS 158 K/ PS 138 F = 50/50	3,4	47

Patentansprüche:

- 5 1. Expandierbare Styrolpolymergranulate, dadurch gekennzeichnet, dass das Styrolpolymer mindestens eine bi- oder multi-modale Molekulargewichtsverteilung aufweist.
- 10 2. Expandierbare Styrolpolymergranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie, jeweils bezogen auf den gesamten Styrolpolymeranteil
- 15 i) 0,1 bis 30 Gew.-% eines Styrolcopolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 1.000 bis 20.000 g/mol, und
- ii) 99,9 bis 70 Gew.-% Standardpolystyrol (GPPS) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol
- 20 enthalten.
3. Expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Styrolcopolymer ein Copolymer aus Styrol, Acrylsäure und/oder α -Methylstyrol eingesetzt wird.
- 25 4. Expandierbare, Styrolpolymergranulate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3 bis 7 Gew.-% eines organischen Treibmittels enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymergranulaten, umfassend die Schritte
- 30 a) Herstellen einer Mischung von Styrolpolymeren, die einem Unterschied des gewichtsmittleren Molekulargewichtes M_w von mindestens 50.000 g/mol aufweisen,
- b) Einmischen eines organischen Treibmittels in die Polymerschmelze mittels statischen oder dynamischen Mischer bei einer Temperatur von mindestens 150°C,
- 35 c) Kühlen der treibmittelhaltigen Polymerschmelze auf eine Temperatur von mindestens 120°C
- d) Austrag durch eine Düsenplatte mit Bohrungen, deren Durchmesser am Düsenaustritt höchstens 1,5 mm beträgt und
- e) Granulieren der treibmittelhaltigen Schmelze direkt hinter der Düsenplatte unter Wasser bei einem Druck im Bereich von 1 bis 25 bar.
- 40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Styrolpolymer in Stufe a) eine Mischung aus

- i) 0,1 bis 70 Gew.-% eines Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 200.000 g/mol und
- ii) 99,9 bis 30 Gew.-% eines Styrolpolymeren mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 160.000 bis 400.000 g/mol

5

hergestellt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Partikelschaumformteilen, dadurch gekennzeichnet, dass man expandierdierbare Styrolpolymergranulate gemäß Anspruch 1 in einem ersten Schritt mittels Heißluft oder Wasserdampf zu Schaumpartikeln mit einer Dichte im Bereich von 8 bis 100 g/l vorschäumt und in einem 2. Schritt in einer geschlossenen Form verschweißt.

10

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J9/16 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 12, 12 December 2002 (2002-12-12) & JP 2002 226622 A (HITACHI CHEM CO LTD), 14 August 2002 (2002-08-14) abstract	1-4, 7
X	EP 0 915 126 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12 May 1999 (1999-05-12)	1-4, 7
Y	claim 1 paragraphs '0018!', '0020!	5, 6
Y	WO 00/43442 A (SUNPOR KUNSTSTOFF GES.MBH; EBERSTALLER, ROMAN; ARDUINI-SCHUSTER, MARIA) 27 July 2000 (2000-07-27) example 1	5, 6
	----- -/-- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2005

Date of mailing of the international search report

27/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/162852 A1 (CHAUDHARY BHARAT I ET AL) 28 August 2003 (2003-08-28) claims 1,2 tables 2,3 paragraphs '0097! - '0103! -----	1-7
A	EP 0 909 782 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 21 April 1999 (1999-04-21) claims -----	1-7

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2002226622	A	14-08-2002	NONE	
EP 0915126	A	12-05-1999	DE 19749570 A1	12-05-1999
			EP 0915126 A2	12-05-1999
			US 5908872 A	01-06-1999
WO 0043442	A	27-07-2000	AT 406477 B	25-05-2000
			AT 9999 A	15-10-1999
			WO 0043442 A1	27-07-2000
			AT 248884 T	15-09-2003
			AU 3026100 A	07-08-2000
			CA 2360527 A1	27-07-2000
			CZ 20012607 A3	13-03-2002
			DE 20080008 U1	15-11-2001
			DE 50003533 D1	09-10-2003
			DK 1159338 T3	08-12-2003
			EP 1159338 A1	05-12-2001
			ES 2204491 T3	01-05-2004
			HR 20010555 A1	31-08-2002
			HU 0105395 A2	29-05-2002
			NO 20013630 A	24-07-2001
			PL 349880 A1	23-09-2002
			PT 1159338 T	30-01-2004
			SI 20583 A	31-12-2001
			SK 9902001 A3	03-12-2001
			US 6465533 B1	15-10-2002
US 2003162852	A1	28-08-2003	US 6187232 B1	13-02-2001
			US 6133333 A	17-10-2000
			US 6231795 B1	15-05-2001
			US 2002121717 A1	05-09-2002
			US 6369120 B1	09-04-2002
			AU 1819600 A	26-06-2000
			BR 9916946 A	18-12-2001
			CA 2353089 A1	15-06-2000
			CN 1333796 A	30-01-2002
			CZ 20011985 A3	14-11-2001
			EP 1144489 A2	17-10-2001
			HU 0104540 A2	28-03-2002
			JP 2002531656 T	24-09-2002
			NO 20012694 A	09-07-2001
			WO 0034363 A2	15-06-2000
EP 0909782	A	21-04-1999	DE 19746364 A1	22-04-1999
			EP 0909782 A2	21-04-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J9/16 C08J9/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 12, 12. Dezember 2002 (2002-12-12) & JP 2002 226622 A (HITACHI CHEM CO LTD), 14. August 2002 (2002-08-14) Zusammenfassung	1-4,7
X	EP 0 915 126 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 12. Mai 1999 (1999-05-12)	1-4,7
Y	Anspruch 1 Absätze '0018!, '0020!	5,6
Y	WO 00/43442 A (SUNPOR KUNSTSTOFF GES.MBH; EBERSTALLER, ROMAN; ARDUINI-SCHUSTER, MARIA) 27. Juli 2000 (2000-07-27) Beispiel 1	5,6
----- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. April 2005		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27/04/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beiensteier Schlicke, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/162852 A1 (CHAUDHARY BHARAT I ET AL) 28. August 2003 (2003-08-28) Ansprüche 1,2 Tabellen 2,3 Absätze '0097! - '0103! -----	1-7
A	EP 0 909 782 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 21. April 1999 (1999-04-21) Ansprüche -----	1-7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002226622	A	14-08-2002	KEINE	
EP 0915126	A	12-05-1999	DE 19749570 A1	12-05-1999
			EP 0915126 A2	12-05-1999
			US 5908872 A	01-06-1999
WO 0043442	A	27-07-2000	AT 406477 B	25-05-2000
			AT 9999 A	15-10-1999
			WO 0043442 A1	27-07-2000
			AT 248884 T	15-09-2003
			AU 3026100 A	07-08-2000
			CA 2360527 A1	27-07-2000
			CZ 20012607 A3	13-03-2002
			DE 20080008 U1	15-11-2001
			DE 50003533 D1	09-10-2003
			DK 1159338 T3	08-12-2003
			EP 1159338 A1	05-12-2001
			ES 2204491 T3	01-05-2004
			HR 20010555 A1	31-08-2002
			HU 0105395 A2	29-05-2002
			NO 20013630 A	24-07-2001
			PL 349880 A1	23-09-2002
			PT 1159338 T	30-01-2004
			SI 20583 A	31-12-2001
			SK 9902001 A3	03-12-2001
			US 6465533 B1	15-10-2002
US 2003162852	A1	28-08-2003	US 6187232 B1	13-02-2001
			US 6133333 A	17-10-2000
			US 6231795 B1	15-05-2001
			US 2002121717 A1	05-09-2002
			US 6369120 B1	09-04-2002
			AU 1819600 A	26-06-2000
			BR 9916946 A	18-12-2001
			CA 2353089 A1	15-06-2000
			CN 1333796 A	30-01-2002
			CZ 20011985 A3	14-11-2001
			EP 1144489 A2	17-10-2001
			HU 0104540 A2	28-03-2002
			JP 2002531656 T	24-09-2002
			NO 20012694 A	09-07-2001
			WO 0034363 A2	15-06-2000
EP 0909782	A	21-04-1999	DE 19746364 A1	22-04-1999
			EP 0909782 A2	21-04-1999